

シリコンウェーハの洗浄技術

Cleaning Technology of Silicon Wafers

上 村 賢 一^{*(1)}
Kenichi UEMURA森 良 弘^{*(2)}
Yoshihiro MORI榛 原 照 男^{*(3)}
Teruo HAIBARA

抄 録

超LSIの高度化にともない、高品質ウェーハが必要となっている。特に、ウェーハ表面品質においては、金属、パーティクル、有機物の少ない高洗浄度ウェーハが求められている。これらの高洗浄度ウェーハを製造するためには、シリコンウェーハ表面での汚染物質の挙動を調べ、理論的に解析し、ウェーハ表面をきれいにする技術を確立することが必要となってきている。シリコンウェーハ表面への金属及びパーティクルの付着機構について説明し、これらを考慮した洗浄方法について紹介した。

Abstract

High quality wafers are in demand, as increasingly high integration of VLSIs became a commercial practice. This is especially true with highly clean [cleanliness] wafers with little metallic impurities and particulate and organic matters on the surface. For producing the high cleanliness wafers, it is necessary to establish wafer surface cleaning technologies through examination and theoretical analysis of the behaviors of the surface impurities. This paper explains adhesion mechanisms of the metallic and particulate impurities to the silicon wafer surfaces and proposes some cleaning methods in consideration of the mechanisms.

1. 結 言

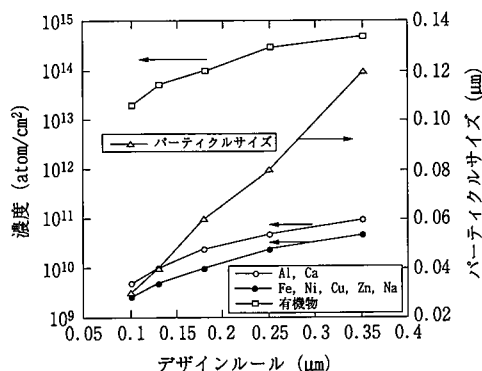
デバイスの高集積化に伴い、高品質シリコンウェーハが望まれている。高品質ウェーハとは、結晶品質、加工品質及び表面品質に優れたウェーハのことである。また、チップサイズの拡大、製造コストの増加などの問題が重要視され、近年、300mmウェーハの実用化が検討されている。この300mmウェーハには、厳しい表面洗浄度が要求されている¹⁾(図1参照)。表面洗浄度には、シリコンウェーハの表面の金属、パーティクルをはじめとし、有機物に関し

ても仕様が規定されはじめている。これらの不純物はデバイス及びウェーハ製造装置、薬品、人体剥離物、クリーンルーム、無塵服、反応生成物などから発生し、ウェーハ表面に付着することが多い²⁾。これらの不純物は配線不良、結晶欠陥の誘発などを引き起こし、デバイスの特性を劣化させる。そのため、デバイスの高集積化とともに、シリコンウェーハ表面の高洗浄度が進んでいる。

これらの要求に対応するためには、シリコンウェーハ表面で起こる現象を理論的に解析し、その解析結果に基づいたプロセス設計が重要となってくる。本報では特にシリコンウェーハ表面での金属、パーティクルの付着機構とそれに基づいた新洗浄方法の紹介を行う。

2. シリコンウェーハ表面への金属の付着機構について

シリコンウェーハ表面に付着した金属は結晶欠陥などを誘発しデバイスの特性を劣化させるため、できるだけ低減することが望まれている。Henleyら³⁾によるとゲート酸化膜8nmでは、 10^{10}cm^{-3} レベルが要求されていることを示唆している。他の金属(Ni, Cr, Cu, Zn, Naなど)においても、鉄と同様にデバイスの特性を劣化(トランジスタの閾値の変化、結晶欠陥の誘発によるpn接合リーク特性劣化や酸化膜耐圧の劣化、金属不純物による増速酸化)させ

図1 デバイスのデザインルールとウェーハ表面洗浄度との関係¹⁾

^{*(1)} 先端技術研究所 半導体材料研究部 主任研究員
山口県光市島田3434 ☎743-0063 ☎(0833)72-5855

^{*(2)} 先端技術研究所 半導体材料研究部 主任研究員 工博

^{*(3)} 先端技術研究所 半導体材料研究部 主任研究員 理博

るため、デバイスの高集積化とともに低減する必要がある。これらの金属を溶液中で除去あるいは付着の抑制を行うためには、まず、洗浄液中での金属の挙動を把握する必要がある。

洗浄液中での金属の付着には、大きく分け二つの機構があると思われる。一つはアルカリ溶液中での金属の付着に代表されるような化学吸着によるものである。もう一つは酸性溶液中での電気化学的な付着である。これらの付着機構を解析するために、化学吸着に関してはイオン平衡解析、電気化学的な付着に関しては電気化学的解析を行った結果について述べる。

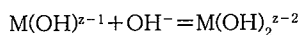
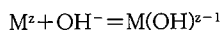
2.1 イオン平衡解析

代表的なアルカリ系洗浄液であるアンモニア・過酸化水素混合水溶液 (Ammonia Hydrogen Peroxide Mixture: APM, あるいは Standard Cleaning solution - 1: SC-1) はパーティクル除去能に極めて優れるため広く用いられている⁴⁾。しかしながら、洗浄液中に金属イオンが存在する場合に、それが洗浄中にウェーハ表面に吸着して汚染を引き起こすことが知られている⁵⁾。特にFeはごくわずかな存在量 (ppb以下) であっても再結合ライフタイム (τ_r) 等の特性を悪化させることから、薬液の純度が低い場合や前工程からの持ち込みが多い場合には大きな問題となる。

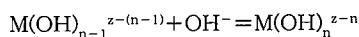
SC-1洗浄液中での金属吸着については、従来より金属酸化物の生成エンタルピーや錯イオンモデル⁶⁾を用いた説明がなされてきたが、定量的な議論はほとんどなされていなかった。この課題に対し我々は、化学平衡論による解釈を試みた⁷⁾。

SC-1洗浄液中では、過酸化水素による自然酸化膜 (SiO_2) の形成とアルカリによる SiO_2 のエッチングが同時進行する。このためウェーハ全体の厚さはゆっくりと減っていくが、どの時点でウェーハを取り出しても一定の厚さの SiO_2 が表面に存在する⁸⁾。この場合、エッチレートが十分に遅くかつ金属の吸着脱離反応が十分に速ければ、 SiO_2 と溶液との間で見かけ上金属イオンの吸着平衡が成立する。実際、SC-1洗浄液による SiO_2 のエッチレートは数モノレイヤー/分と遅く⁹⁾、また多くの金属はウェーハ浸漬後秒のオーダーで吸着量が一定値に達することから、平衡が成立していると考えて差し支えない。一定温度における液中の金属イオン濃度と吸着量との関係は吸着等温線 (Adsorption Isotherm) と呼ばれ、29%アンモニア水:31%過酸化水素水:水=1:1:5、80℃では図2のようになる¹⁰⁾。

ここで溶液中のイオン平衡に着目する。金属イオンを M^z で表すと、SC-1洗浄液中では下記のような化学平衡が成立している。



...



$\text{M}^z \sim \text{M}(\text{OH})_n^{z-n}$ で表される金属水酸化物錯体の存在比率はpHの関数であり、各平衡の平衡定数が与えられれば理論的に計算することが可能である¹¹⁾。

添加濃度 1×10^{-8} mol/L (約0.5 ppb) のFeについて計算した結果を図3(a)に示す。SC-1洗浄液のpHは実測で約10.6 (1:1:5の場合) なので、水酸化物錯体の存在比率は高い順に、 $\text{Fe}(\text{OH})_3 > \text{Fe}(\text{OH})_4^- > \text{Fe}(\text{OH})_2^+ > \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq}) > \text{Fe}^{3+}$ となる。しかしこの結果からSC-1洗浄液中での吸着種が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であると直ちに結論することはできない。なぜならば反応が化学平衡であれば、各錯体の濃度と吸着平衡定数との積で吸着量が決まるからである (すなわち、存在量

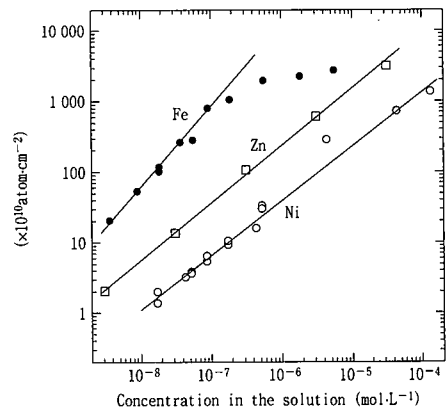


図2 SC-1洗浄液 (1:1:5, 80℃) 中での Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} の吸着等温線

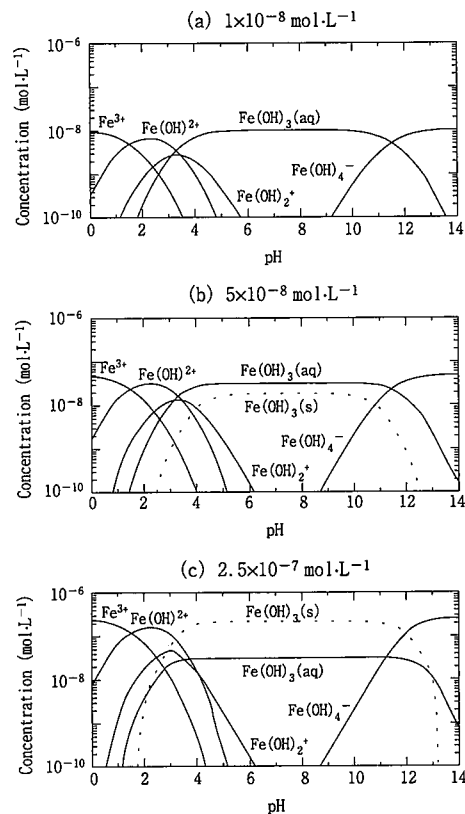


図3 Fe^{3+} 水酸化物錯体濃度のpH依存性

が少なくとも平衡定数が十分に大きければメインの吸着種となりうる)。そこで吸着種を確定するために更に検討を行った。

Feの水酸化物錯体のうち電荷を持たない $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は、一定濃度までは液中に溶解できるが、溶解度積により定まる臨界濃度を超えると固体となって析出する。そこで溶存種を $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ 、固体種を $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ で表すことにする (aq: aqueous, s: solid)。Fe添加濃度を変化させ、固体種の生成を考慮した上で先の計算を行った結果を図3(b), (c)に示す。Fe添加濃度がおよそ 5×10^{-8} mol/L になると $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ が生成し始め、これ以上の濃度のFeを添加しても pH=4~11 のかなり広いpH範囲でその他の溶存している水酸化物錯体濃度が飽和する。

$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ を例にSC-1洗浄液のpHであるpH=6の断面でこれを示したのが図4(a)である。これに対し、Feの実測吸着等温線を図4(b)に示す。 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ の生成開始とFe吸着量の飽和開始がほぼ一致していることが分かる。このことから、吸着種は固体種 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 以外の溶存水酸化物錯体 $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{aq})$ のうちいずれかであ

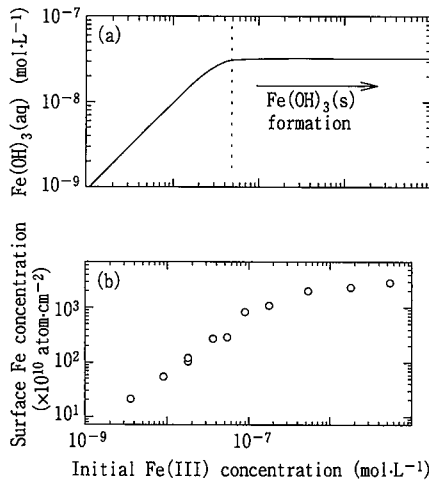


図4 pH10.6における $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ 濃度の計算値(a)とFe吸着量の実測値(b)との比較

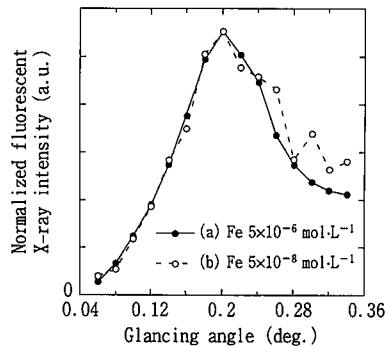


図5 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 生成領域と非生成領域でFeを吸着させたウェーハのTXRFのアングルスキャン測定結果の比較

ることが分かる。なお固体種が吸着種でないことは、全反射蛍光X線(TXRF)測定結果からも裏付けられている。

図5は、固体種 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ が生成する領域としない領域で作成したウェーハについて、TXRFのアングルスキャン測定を行った結果である(縦軸は最大値で正規化してある)。TXRFのアングルスキャンのプロファイルは、対象元素の深さ方向分布により異なることが知られている。溶存種は SiO_2 中に膜状に、固体種は SiO_2 表面に粒子状に吸着すると考えられるから、もし固体種が吸着していればアングルスキャンプロファイルは溶存種が吸着する場合と異なるはずである。しかし図5に示したように両者のプロファイルはほぼ一致した。従って、固体種は吸着していないと考えられる。

以上の実験から、吸着種が溶存水酸化物の中のいずれかであることが分かった。ここで図3に再度着目すると、各水酸化物錯体の存在比のpH依存性は錯体種ごとに異なっていることが分かる。従って、吸着量のpH依存性を実測し理論値と比較すれば、吸着種がどの種なのかを明らかにすることができるはずである。そこでSC-1洗浄液に水酸化テトラメチルアンモニウム($\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{OH}^-$, TMAH)を添加してpHを10.5~12の範囲で変化させ、Fe吸着量のpH依存性を調べた。結果を図6に示す。

このpH範囲での傾きは直線近似で -0.56 であった。一方化学平衡計算から予想される傾きを各溶存種について示したのが表1である。 $x=3$ のときの計算値が最もよく実測値と一致した。すなわち、メインの吸着種は溶存している中性の水酸化物錯体 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ であることが明らかになった。なおここでは省略したが、中性の水酸化物錯体が最も吸着しやすいことは、金属吸着に関して

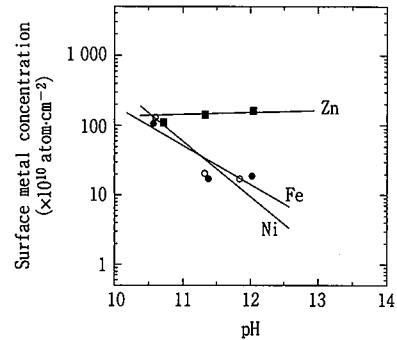


図6 Fe, Ni, Zn吸着量のpH依存性

表1 吸着量と各種水酸化物錯体濃度のpH依存性の比較

実験値		M(OH) _x (aq)に対する計算値				
(pH=10.5~12の傾き)		x=0	x=1	x=2	x=3	x=4
Fe	-0.56	-3.38	-2.38	-1.38	-0.38	+0.62
Ni	-0.81	-2.78	-1.78	-0.78	+0.22	+1.22
Zn	+0.13	-2.63	-1.63	-0.63	+0.37	+1.37

R.O.Jamesらが提案した理論計算¹²⁾からも支持される。

Fe以外に、Ni, Znについても検討を行った。これらの金属イオンはアンモニアと反応して極めて安定なアンミン錯体を形成することが知られている。アンミン錯体の形成を考慮した上で各錯体種の存在比を計算した結果を図7, 図8に示す。金属の添加濃度は 1×10^{-7} mol/Lとして計算した。これらの図より、SC-1洗浄液(pH=10.6)中ではNi, Znの大半がアンミン錯体として存在することが分かる。表2は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ の溶解度積から計算したこれらの固体種が析出する臨界濃度を計算した結果であるが、通常起こりうるNi, Zn汚染濃度では固体種生成の臨界濃度に達しないことが分かる。図2の吸着等温線でNi, ZnがFeのように頭打ちにならないのはこのためであるといえる。

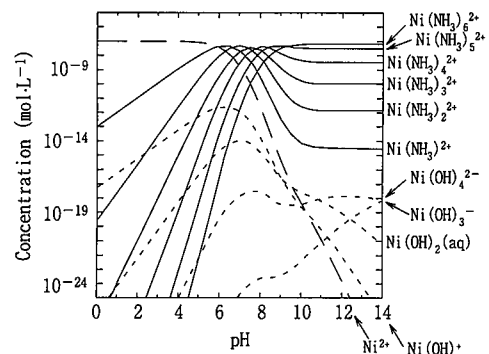


図7 Ni^{2+} の水酸化物錯体およびアンミン錯体濃度のpH依存性

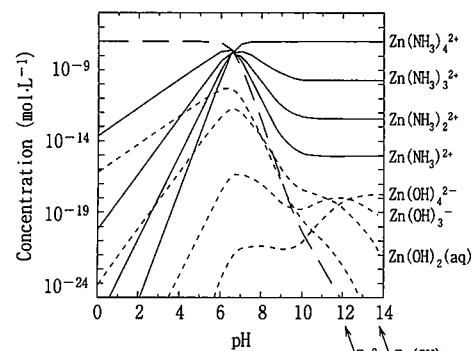


図8 Zn^{2+} の水酸化物錯体およびアンミン錯体濃度のpH依存性

表2 アンモニア共存時のアンミン錯体及び水酸化物錯体濃度

	$\Sigma M(OH)_x(aq)$ で表した生成の臨界濃度		
	$\Sigma M(NH_3)_x(aq)$ (mol L ⁻¹)	$\Sigma M(OH)_x(aq)$ (mol L ⁻¹)	$\Sigma M(OH)_x(s)$ (mol L ⁻¹)
Ni ²⁺	1×10^{-4}	7×10^{-16}	$\sim 10^{-5}$
Zn ²⁺	1×10^{-4}	4×10^{-18}	$\sim 10^{-5}$

Ni, Znに関しても、Feと同様に吸着量のpH依存性を測定することにより、吸着種を同定することが可能と考えられる。実測値を図6に、計算値を表1にFeと合わせて示した。Niに関しては $n=2$ のときが最もよく一致したことから、吸着種はFeと同様に溶存している中性の水酸化物錯体 $Ni(OH)_2(aq)$ であると考えられる。一方Znに関しては一致する組がみられなかった。この理由としては、多核錯体 $Zn_2(OH)_6^{2-}$ の形成、TMAHのインヒビター効果、吸着量の飽和等が考えられるが、特定はできていない。

上記の結果より我々は、Ni, Znに関してもアンミン錯体でなく水酸化物錯体が吸着種であると考えているが、これを裏付けるためNiに関してアンモニアを含まない系での吸着挙動を調べた。アンモニアの代わりに水酸化カリウム(KOH)でpHを調整し、吸着量のpH依存性を実測した結果を図6に合わせて示した。アンモニアを含む場合に比べ吸着量が一桁以上多くなった。これは、吸着種である水酸化物錯体の生成量が増大したためであると考えられる。なお、吸着量の増大がわずか1～2桁であり(図7からは6～9桁と予想される)、またpH依存性を示さないのは、吸着サイトが飽和しているためであると考えている。

以上より、SC-1洗浄における金属吸着種は、溶存している中性の水酸化物錯体であることが分かった。この知見は、SC-1洗浄液中での金属吸着を低減させる方法を開発するのに役立たせることができる。例えばFeの吸着を防止する手段として、pHを上げて $Fe(OH)_3(aq)$ の存在比を減少させる、 $Fe(OH)_3(aq)$ と安定な錯体を形成するキレート化剤を添加する、といった方法が導き出される¹³⁾。

2.2 酸性溶液中での金属の付着機構

酸性溶液系の洗浄液は金属除去特性に優れているが、希弗酸などの溶液で、Cu, Auの付着が問題にされている¹⁴⁾¹⁷⁾。これらの付着挙動はイオン化傾向を用いて説明されているが、伝導型、抵抗率、アニオンなどの影響などについて考えると、単なるイオン化傾向だけでは説明することが困難である。そこで、酸性溶液中での金属の付着挙動について、電気化学的に解析した結果を紹介する¹⁸⁾。まず、溶液中のpHと金属付着量との関係について述べる。この場合、金属の付着量は μ -PCD法による再結合ライフタイムにて調べた。再結合ライフタイムの値が高いほど金属の付着が少なく、低いと金属の付着が起きている。図9の様に、溶液中のpHが低い程、金属の付着が少なくなることが分かる。

一方、HCl系に見られるように、pHが低いにも関わらず、再結合ライフタイムの値が低い溶液がある。そこで、溶液中にて発生するシリコンの浸漬電位と再結合ライフタイムとの関係を調べた。浸漬電位とは溶液中の酸化種と還元種により決定される電位のことであり、理想的な平衡状態では酸化還元電位と呼ばれている。この浸漬電位は洗浄液のイオン種やpHなどにより変化する。図10に見られるように、シリコンの浸漬電位がアノード側(貴な電位側)にあるほど、金属の付着が抑制されることが分かる。

次に、溶液中でのシリコンのバンド構造について調べた。

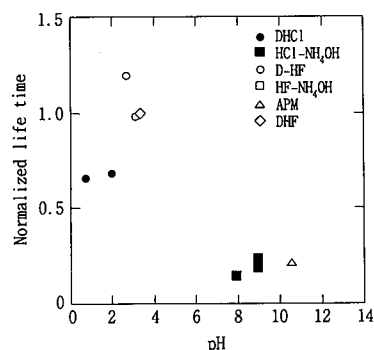


図9 水溶液のpHと再結合ライフタイムとの関係

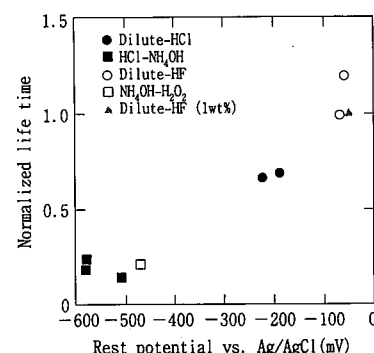


図10 水溶液の浸漬電位と再結合ライフタイムとの関係

一般的に物質を溶液中に浸漬すると表面に電気化学二重層を形成する。この二重層内には特異吸着イオンや吸着分子があり、最外層から溶液側には水和イオンや配位水分子等が存在する。シリコンを洗浄液中に浸漬した場合も同様であるが、シリコンが半導体であるが故に、表面近傍のバルク側に空間電荷層が形成される。この空間電荷層の大きさは洗浄液の酸化還元ポテンシャルによって決定されることが知られており¹⁹⁾、これを測定することにより洗浄液中のシリコン表面、金属、イオンのポテンシャルを比較できる。そこで、この空間電荷層の大きさを求めるためにインピーダンス解析が必要となる。

シリコンの空間電荷層容量、電気化学二重層容量、洗浄液の抵抗、分極抵抗の電気的な等価回路を図11に、等価回路のCole-Cole Plotを図12に示す。容量Cは空間電荷層容量と電気化学二重層容量を直列で結んだ容量であり、通常電気化学二重層容量が非常に大きいため、この容量Cは空間電荷層容量として扱うことができ、Cole-Cole Plotにより容量Cが得られる。この容量Cを溶液中の電位に対して測定し、Mott-Schottky Plotによりフラットバンド電位が求まる。

この解析例として、1% HF水溶液中のn型シリコンウェーハ(10 $\Omega \cdot cm$)の場合を図13, 14に示す。このMott-Schottky Plotの結果からフラットバンド電位として0.071 V vs. Ag/AgClが得られ、溶液中のフラットバンド状態として図15を書くことができる。ウェーハの抵抗が10 $\Omega \cdot cm$ であるので、conduction bandはFermi levelからカソード側0.28Vに、valence bandはアノード側0.82Vにある。これから希HF水溶液に浸漬した場合のband bendingを導き出すと図16になり、参照極を基準とし、溶液側を基準とするのでバンド端が固定され、Fermi levelはカソード側に0.485V移動する。これにより、conduction bandのバンド端とFermi levelは交差し、表面は縮退して電子が蓄積する。

一方、溶液中に存在する金属とイオンについて平衡電位を計算す

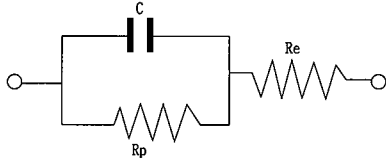


図11 電気化学二重層の等価回路

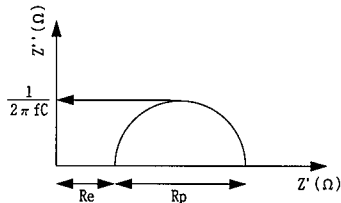


図12 等価回路のCole-Coleプロット

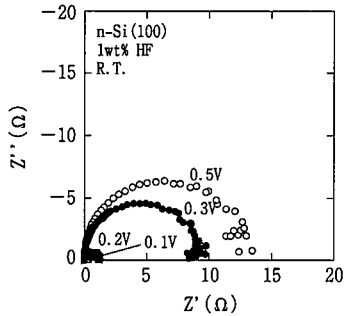


図13 等価回路のCole-Coleプロット

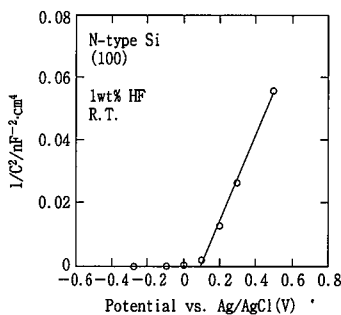


図14 Mott-Schottkyプロット

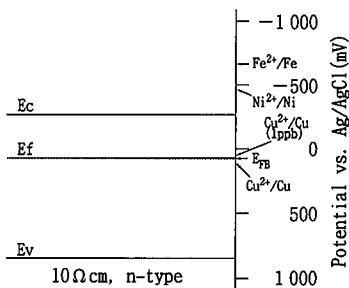


図15 フラットバンド状態

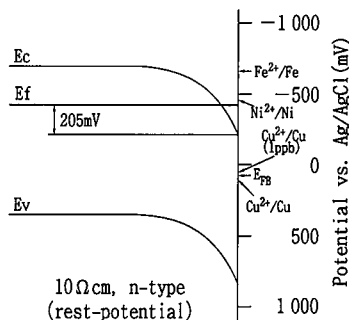


図16 1 wt% HF 溶液中でのバンド状態

ると、図の右に示す値が得られる。この平衡電位とシリコンのFermi levelを比較することにより、溶液中での金属の除去や付着現象が考察できる。つまり、FeやNiはFermi levelよりカソードに位置するため、シリコンから電子を受け取ることがなく、溶液中にイオンとして存在する(FeやNiは溶解する)。これに対して、CuはFermi levelよりアノードに位置し、縮退したシリコン表面から電子を受け取り、金属として析出し易い。よって、Cuの付着を防止するためにはシリコンのFermi levelをアノード側にするような酸化剤が必要であることが分かる。この様に水溶液中でのシリコンのバンド構造を明確に把握すると、伝導型による差、抵抗率による差、アニオンの影響についても説明することも可能である^{20,21)}。

3. パーティクルの付着機構について

シリコンウェーハ表面にパーティクルが付着する現象は、巨大な平板電極に微粒子が付着する現象に置き換えられ、コロイド化学におけるヘテロ凝集と考えることができる^{22,23)}。そこで、シリコンウェーハ表面とパーティクル間に働くエネルギーをヘテロ凝集の理論であるDLVO理論により解析する。

図17にパーティクルとしてポリスチレンラテックスを用いた場合のシリコンウェーハとの間に働く相互作用エネルギーについて、計算した結果を示す。ポテンシャルエネルギーは電気化学二重層による反発力と、van der Waals力による引力により計算することができる。電気化学二重層は表面電位(ゼータ電位など)や溶液濃度、種類、pHなどに依存する。van der Waals力は微粒子の大きさなどに依存する。この相互作用エネルギーにより、パーティクルの付着挙動の詳細な解析が可能になる。通常、ゼータ電位の極性のみでパーティクルの付着性について説明されている例が多いが、表面状態の差、シリコン基板の伝導型による差に起因するパーティクル付着挙動については説明し難い。この様にシリコンウェーハとパーティクル間に働くエネルギーを計算することにより、いろいろな現象を説明することができる。

図18に水溶液のpHを変化させた場合の、相互作用エネルギーについて計算した結果を示す。溶液のpHが低いと負のポテンシャルエネルギーを示し、シリコンウェーハとパーティクル間に引力が働くことが分かる。一方、溶液のpHが高くアルカリ性になると、正のポテンシャルエネルギーを示すようになる。すなわち、シリコンウェーハ表面と微粒子間に斥力が働き、パーティクルの付着を抑制する能力があることを意味している。しかしながら、パーティクルを除去するといった現象を説明するためには、シリコンウェーハ表面近傍での現象を把握する必要がある。アルカリ性水溶液の場合、先のポテンシャルエネルギーから考えると、シリコンウェーハ表面近傍では非常に強い引力が働くことが示唆され、シリコンウェーハ表面近傍に存在するパーティクルは強い吸着力により付着すると思

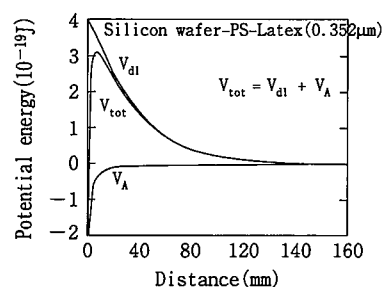


図17 シリコンウェーハ表面とポリスチレンラテックス間に働く相互作用エネルギー

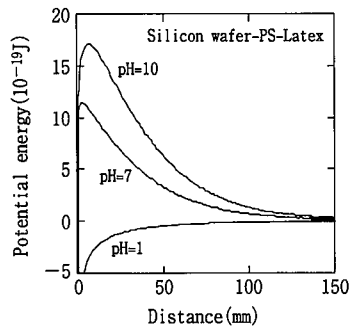


図18 水溶液のpHとシリコンウェーハとPSL間に働く相互作用エネルギー。ところが、半導体の洗浄によく用いられている洗浄液であるアンモニア・過酸化水素水溶液ではパーティクルの付着及び除去特性も優れている。これはアンモニア・過酸化水素水溶液ではエッチング能力があるために、シリコンウェーハ表面に付着するパーティクルのエッチングと共にリフトオフしている。これにより、パーティクル付着抑制能、除去能ともに優れた洗浄液となっている。この様に、パーティクルの付着に関しては、溶液中でのシリコン表面状態とパーティクルの実体に合わせた設計が必要となる。

次に粒径依存性について調べた。実験に用いたモデル粒子はポリスチレンラテックス(PSL)である。このPSL粒子がシリコンウェーハ表面に付着する際の粒径依存性について調べた結果、図19に示すように、粒径が小さい程、ウェーハ表面に付着し易いことが分かった。これらの挙動を把握するために、DLVO理論により解析した結果を図20に示す。この様に、PSLの粒径が小さいほど、エネルギー障壁が小さく、ウェーハ表面に付着しやすいことが理論計算からも説明できる。この計算結果から、今後、ますます厳しくなるパーティクルについて、デザインルール0.10 μm の時代の技術的な困難性についても推察することができる。

次に、表面状態依存性についても調べており、親水性表面より、疎水性表面の方が付着し易いことが分かっている(図21, 22参照)。また、伝導型についても検討し、p型よりもn型の方がパーティクルが付着し易いことが分かっている(図23, 24, 25参照)。この様

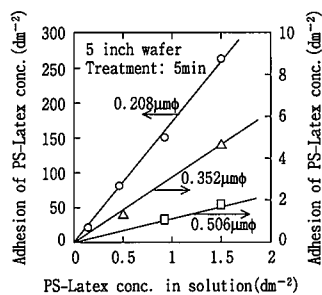


図19 シリコンウェーハ表面に付着するパーティクルの粒径依存性

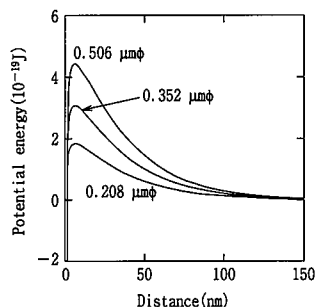


図20 DLVO理論によるシリコンウェーハ表面に付着するパーティクルの粒径依存性の計算結果

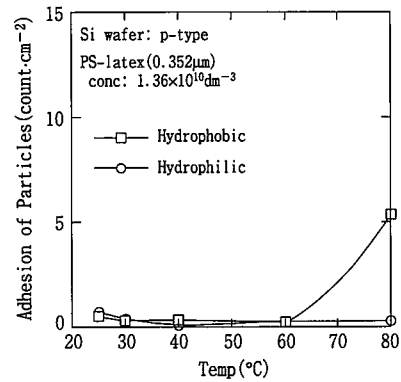


図21 ウェーハ表面状態とシリコンウェーハ表面に付着するパーティクルの数

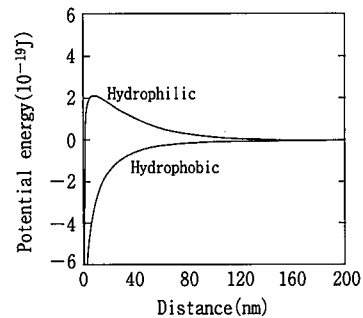


図22 DLVO理論により計算した結果

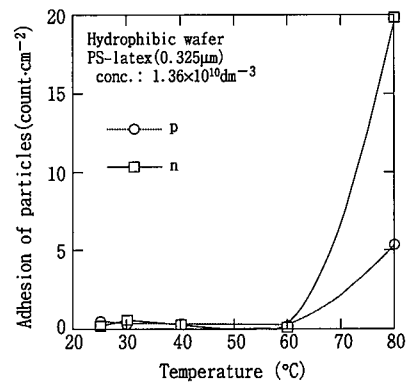


図23 疎水性表面のパーティクル付着挙動

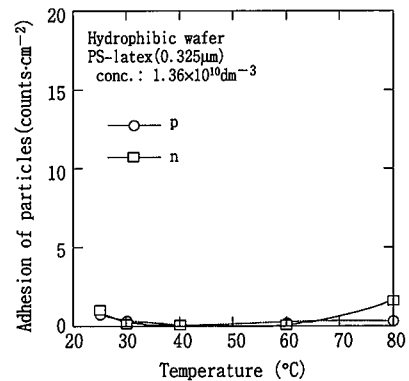


図24 親水性表面のパーティクル付着挙動

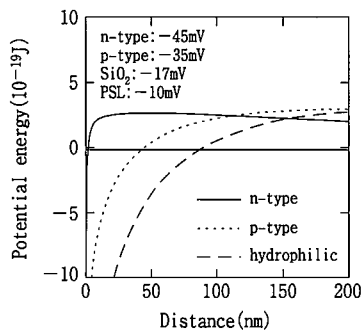


図25 相互作用エネルギー(伝導型依存性)

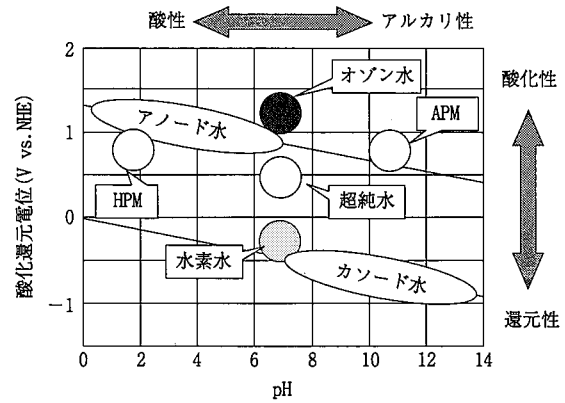


図26 機能水特性

に、パーティクルの付着挙動についても電気化学的な解析により、粒径依存性、表面状態依存性、伝導型依存性などの説明が可能となった。今後ますます、対象とすべきパーティクルのサイズが小さくなり、かつ、数を少なくする場合に、理論的な解析が有効となる。

4. 新洗浄方法について

近年さまざまな洗浄方法が提案されている。これらの新洗浄方法は大きく二つに分けることができる。一つは溶液系の改善を図ったもの、もう一つは外部の力を利用しているものである。前者においては、オゾンを用いた洗浄²⁴⁾、電解イオン水を用いた洗浄²⁵⁻²⁹⁾、界面活性剤を用いた洗浄³⁰⁾、キレート化剤³¹⁻³⁵⁾を用いた洗浄がある。後者については、超音波を利用したものである³⁶⁾。これらの新しい洗浄法については、実用上はこれらを併用して使う例が多い。これらの新しい洗浄方法については、先に述べたような金属及びパーティクルの付着挙動を把握することにより生み出されたものが多い。今後ますます、シリコンウェーハ表面の清浄度が要求される中で、シリコンウェーハ表面の原子レベルでの現象の解明を行い、次世代につながる洗浄方法を見出す必要があると思われる。

以下、新しい洗浄方法について説明する。

4.1 機能水

機能水とは、超純水にガス成分(オゾン、酸素、塩素、水素など)を溶解させた酸化力/還元力を有する水である。従来の洗浄薬液に比べて、薬品使用量やリンス用超純水使用量を大幅に削減できる。機能水の利用は、近年の環境規制の厳格化、洗浄コスト削減の必要性に適應するため、エレクトロニクス分野のウェット洗浄プロセスにおいても注目を集めており、半導体グレードの機能水製造装置が開発されるにつれて実用化も進んできている。機能水は、その製造方法によってガス溶解水と電解イオン水とに分類される。以下、ガス溶解水であるオゾン水、水素水、そして電解イオン水について述べる。

4.1.1 オゾン水

オゾンは強力な酸化剤であり、オゾンガスを超純水に溶解したオゾン水は、ウェーハに付着した有機物や不純物金属などを酸化除去することができる。有機物除去に関しては、従来硫酸-過酸化水素混合液(SPM)やアンモニア-過酸化水素混合液(APM)などが使用されてきた。オゾン水を使用すれば、従来の濃厚な薬液を使用することなく常温で有機物除去が可能となる。

金属除去に関しては、図26に示すようにオゾン水の酸化還元電位がアノード側にあるために除去能力が高く、Cuのように貴な金属

もオゾン水中にイオンとして安定に存在できるためウェーハへの再付着も防止できる。また、塩酸などを添加してpHを酸性側にシフトさせれば更に強力な金属除去能力を発揮する。従来のオゾン水は主に数ppm~20ppm程度で利用されてきたが、最近ではオゾン水製造装置の開発が進み、50~100ppmにも達する過飽和高濃度オゾン水の製造も可能となり、オゾン水の利用分野は更に広がっていくことが期待される。

4.1.2 水素水

オゾン水とは逆に還元性を有する水素水は、メガソニックなどの物理力を付与することによりパーティクル除去効果が発現することが分かり注目を集めるようになった。メガソニックなどの物理力によりウェーハ表面から水素水中に遊離したパーティクルが水素水の還元力によりマイナスに帯電し、同電荷のウェーハ表面と反発し再付着を抑制しパーティクルが除去されるものと思われる。パーティクル除去に現在最も広く使用されているAPMなどのアルカリ系洗浄液と比較して、水素水はウェーハをほとんどエッチングしないのでラフネスの悪化を嫌う場合や表面修飾したウェーハへの適用は特に有効である。

また、処理後の超純水リンスも不要であり、水素水をリンス槽に使用することでリンス工程でのパーティクル付着も防止できる。しかしながら、従来のバッチ式の槽洗浄では、メガソニックを均一に照射するのが困難であり、金属イオンの汚染があった場合にウェーハに付着する可能性があるなどの問題もあるため、現在のところ枚葉スピン洗浄への適用が多い。

4.1.3 電解イオン水

超純水あるいは電解質水溶液を電気分解して、アノード側の電解水とカソード側の電解水をそれぞれ使用するものである。前述したオゾン水と水素水も超純水を電解した際のアノード側とカソード側から製造することが可能である。塩酸や塩化アンモニウムのように塩化物イオンを含む水溶液を電解した場合、アノード側では次亜塩素酸を含む酸化力の強い酸性の水溶液が製造される。このアノード電解水はオゾン水と同様に強力な酸化力を有し、酸性であるため金属の除去能力、再付着防止能力に優れている。

ウェーハの大口径化やそれに伴う洗浄プロセスの枚葉化が進むことにより、薬液の使用量は増加する傾向にある。それとは逆に、環境保全への意識は更に高まり、製造コストの削減や製造プロセスの省略化への要求は厳しくなるばかりである。機能水は製造コストが低く、更に、ガス溶解水に関しては使用後にガス成分は自然に系外に抜け、電解イオン水に関しても使用後のアノード水とカソード水

を混合すれば電解前の原料溶液の状態に戻るため廃液処理の負荷は非常に小さい。機能水は優れた洗浄能力を有するとともに、環境やコストに対する厳しい要求に対応できる洗浄液として今後更に適用されるフィールドが広がっていくに違いない。

4.2 キレート添加洗浄

アンモニア・過酸化水素洗浄液中では中性水酸化物や固体の水酸化物、アンモニウム錯体などがイオン平衡に基づき存在し、ウェーハ表面に中性水酸化物が吸着する。この金属の付着を抑制するために、キレート化剤の添加が提案されている。キレート化剤とは、溶液中などに存在する金属などを挟み込む様な形で取り込み、安定な形へ変える効果を持っている。これらの効果をアンモニア過酸化水素水溶液中で最も付着しやすい鉄などの対して応用し、金属付着などを低減する方法が提案されている。

5. 結言

金属及びパーティクルの付着機構について述べてきた。これらの付着挙動解析は、留まることを知らないデバイスの高集積化とともに、必要とされている高 cleanliness の技術開発に有効であると思われる。1970年代に提案されたRCA洗浄により、現在の半導体産業が支えられてきた。しかしながら、300mmウェーハの出現により、そのウェーハ表面の清浄度を向上させるために洗浄方法が変わろうとしている。この変革を生み出すためにシリコンウェーハ表面で起きている反応を原子レベルで解析し、制御する必要があると思われる。これにより、飛躍的な技術が見出され、更なる半導体産業の発展が可能となるであろう。

参考文献

- 1) The National Tech. Road Map for Semiconductors 1994. Semiconductor Industry Association, 1994
- 2) 辻幹生:シリコンの科学. p.316
- 3) Henley,W.B., Jastrzebski,L., Haddad,N.F.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 262, 993 (1992)
- 4) Kern,W., Puotinen,D.A.: RCA Rev.31, 187(1970)
- 5) Atsumi,J., Ohtsuka,S., Munehira,S., Kajiyama,K.: Semiconductor Clearing Technology, 1989. Ruzyllo,J., Novak,R.E, Editors, PV90-9, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1990, p.59
- 6) Hiratsuka,H., Tanaka,M., Matsushita,Y.: The Electrochemical Society Extended Abstracts, Vol.91-2. Oct. 13-17, 1991, Phoenix, AZ, p.619
- 7) Mori,Y., Uemura,K., Shimanoe,K., Sakon,T.: J. Electrochem. Soc. 142, 3104 (1995)
- 8) Sakurai,M., Ryuta,J., Morita,E., Tanaka,K., Yoshimi,T., Shimanuki,Y.: The Electrochemical Society Extended Abstracts, Vol.90-1. May 6-11, 1990, Montreal, PQ, Canada, p.710
- 9) Kobayashi,H., Ryuta,J., Shungyouji,T., Shimanuki,Y.: Jpn. J. Appl. phys. 32, L45 (1993)
- 10) Mori,Y., Shimanoe,K., Sakon,T.: Anal. Sci. 11, 499(1995)
- 11) Freiser,H., Fernand,Q.: 藤永太一郎, 関戸栄一訳, イオン平衡. 化学同人, 1967
- 12) James,R.O., Healy,T.W.: J. Colloid. Interface Sci. 40, 65 (1972)
- 13) 大塚進, 佐近正, 渥美純:日本国特許第2599021号
- 14) 渡辺正博, 大坂谷隆義, 原園正昭, 高梨明紘, 斎木篤:日立評論. 71,393(1989)
- 15) 白水好美, 森田信, 石谷明彦, 信学技報. SDM92-45, 7(1992)
- 16) 大見忠弘:電気化学. 63, 184(1995)
- 17) 上村賢一, 島ノ江憲剛, 佐近正:第55回秋季応用物理学会予稿集. 1994, p.652
- 18) Uemura,K., Shimanoe,K.: Electrochemical Society Proceedings. 95-20, 292(1995)
- 19) 藤島昭, 本多健一, 菊池真一:工化72. 1969, p.108
- 20) 上村賢一, 島ノ江憲剛:第42回春季応用物理学会予稿集. 1995, p.705
- 21) 上村賢一, 島ノ江憲剛:第56回秋季応用物理学会予稿集. 1995, p.716
- 22) 上村賢一, 紀平寛, 佐近正:第54回秋季応用物理学会予稿集. 1993, p.699
- 23) 上村賢一, 島ノ江憲剛, 紀平寛, 佐近正:第41回春季応用物理学会予稿集. 1994, p.709
- 24) Isagawa,T. et al.: Proc. of the Symp. on Ultra Clean Technol. 1993, p.125
- 25) Aoki,H. et al.: Symp. VLSI Tech. Dig., 1993, p.107
- 26) Aoki,H. et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 33, 5687(1994)
- 27) Aoki,H. et al.: Symp. VLSI Tech. Dig., 1994, p.79
- 28) Yamanaka,K. et al.: Proc. of SPWCC., 1995, p.1
- 29) Imaoka,T. et al.: Proc. of 25rd Symp. UCT., 1995, p.86
- 30) 大見忠弘:ウルトラクリーンULSI技術. 培風館, 1995
- 31) Takiyama,M et al.: Proc. of the 19th Workshop on Ultra Clean Technol. 1992, p.94
- 32) Verhaverbeke,S., Meuris,M., Mertens,P.W., Heyns,M.M.: IEDM913.9.1. 1991
- 33) Akiya,H., Kuwano,S., Matsumoto,T., Muraoka,H., Itsumi,M., Yabumoto: J. Electrochem. Soc. 141 (10), L139(1994)
- 34) 林田一良, 柿沢政彦, 柿澤雄輔:第55回秋季応用物理学会予稿集. 1994, p.651
- 35) 大塚進, 佐近正, 渥美純:特開平03-219000
- 36) 都田昌之:第25回超LSIウルトラクリーンテクノロジーシンポジウム, Proceedings., 1995, p.19